

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-3505

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 123/28	P F A			
C 0 8 J 7/04	C E S Z			
C 0 9 D 175/04	P H R			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-158135	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成6年(1994)6月15日	(72) 発明者	大林 弘晴 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	大石 博 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	秋山 一 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 コーティング剤

(57) 【要約】

【目的】 ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂基材に対して、優れた密着性等の塗膜性能を有するコーティング剤を提供する。

【構成】 結晶化度40%以下の低結晶性ポリオレフィンもしくはその変性体の塩素化物からなるコーティング剤。

【効果】 有害な塩素系溶剤で洗浄することなく水で洗浄しただけのポリオレフィン系樹脂基材に対して、60～80℃程度の低温焼付けにおいても、優れた密着性、耐溶剤性、耐水性などの塗膜特性を有する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 結晶化度40%以下の低結晶性ポリオレフィン(a1)および/またはその変性体(a2)の塩素化物(A)からなるコーティング剤。

【請求項2】 上記(a2)が、下記(1)～(4)から選ばれる少なくとも1種の変性ポリオレフィンである請求項1記載のコーティング剤。

(1) (a1)に(無水)不飽和カルボン酸を付加させてなる変性体。

(2) 上記変性体(1)に、さらに活性水素化合物を反応させてなる変性体。

(3) (a1)にアミノ基および/または水酸基を有する不飽和化合物を付加させてなる変性体。

(4) 上記変性体(1)～(3)のいずれかに、さらにイソシアネート基を有するポリウレタンを反応させてなる変性体。

【請求項3】 (A)中の結合塩素含有量が5～50重量%である請求項1または2記載のコーティング剤。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明はコーティング剤に関する。更に詳しくは、特にポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂成形物に対する密着性に優れたコーティング剤に関する。

**【0002】**

【従来の技術】従来、ポリオレフィン系樹脂成型物に対する密着性を有するコーティング剤としてはプロピレンとエチレンとの共重合体の酸変性塩素化物を必須成分とするもの(例えば特開昭57-36128号公報)等が知られているが、十分な密着性を得るためには、塗装されるポリオレフィン樹脂基材をあらかじめ塩素系溶剤

(例えば1,1,1-トリクロロエタン)で洗浄する必要がある。また近年、大気汚染やオゾン層の破壊の問題から、塩素系溶剤による洗浄から水洗浄に移り変わりつつある。塩素系溶剤での洗浄を不要とする組成物としては、プロピレンおよびエチレンと炭素数4以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体の酸変性塩素化物を必須成分とするもの(例えば特開平5-112751号公報)等が提案されている。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のコーティング剤は塗装後の焼付け温度が60～80℃程度の低温下では十分な密着性が得られないという問題があった。本発明は、水洗浄しただけのポリオレフィン系樹脂基材に対して、焼付け温度が低温下でも優れた密着性を発揮し、耐溶剤性および耐水性等の塗膜性能面においても優れた性能を有するコーティング剤を提供することを目的とする。

**【0004】**

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的

を達成すべく鋭意検討した結果、低結晶性ポリオレフィンもしくはその変性体の塩素化物を必須成分として用いることにより、従来のものに比べて焼付け温度が低温でも、密着性、耐溶剤性および耐水性が極めて優れることを見だし、本発明に到達した。すなわち本発明は、結晶化度40%以下の低結晶性ポリオレフィン(a1)および/またはその変性体(a2)の塩素化物(A)からなるコーティング剤である。

【0005】本発明において、結晶化度40%以下の低結晶性ポリオレフィン(a1)は、例えばエチレンおよびプロピレンの単独重合体もしくは共重合体、エチレンおよび/またはプロピレンと炭素数4～6の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体、エチレン-プロピレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合体などが挙げられ、アタクチックおよびシンジオタクチック構造を多く有するものである。これらのうち好ましいのはエチレンおよびプロピレンの単独重合体もしくは共重合体、ならびにエチレンおよび/またはプロピレンと炭素数4～6の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。(a1)の結晶化度が40%を超えると、基材に対するぬれ性が悪くなり密着性が劣る。

【0006】(a1)の数平均分子量は、通常1000～20000、好ましくは1500～15000である。(a1)は、例えば塩化チタンを塩化マグネシウムに担持したものとトリアルキルアルミニウムとからなる触媒の存在下、水素雰囲気中でオレフィンを(共)重合することにより得られる。また、同様の構成単位を有する高分子量ポリオレフィンを熱分解により減成する方法で得られるものでもよい。

【0007】(a1)の変性体(a2)は下記(1)～(4)から選ばれる少なくとも1種の変性体である。

(1) (a1)に(無水)不飽和カルボン酸を付加させてなる変性体。

(2) 上記変性体(1)に、さらに活性水素化合物を反応させてなる変性体。

(3) (a1)にアミノ基および/または水酸基を有する不飽和化合物を付加させてなる変性体。

(4) 上記変性体(1)～(3)のいずれかに、さらにイソシアネート基を有するポリウレタンを反応させてなる変性体。

【0008】変性体(1)に用いる(無水)不飽和カルボン酸としては、(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)シトラコン酸、(無水)イタコン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ポリカルボン酸、(メタ)アクリル酸などが挙げられる。また、(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1～20)エステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル(炭素数2～4)エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸アミドなどのアクリル系モノマーも併用することが出来る。これらのうち好ましいものは $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ポリカルボン酸であり、特に好ま

しいものは（無水）マレイン酸である。

【0009】変性体（1）は上記の（無水）不飽和カルボン酸と（a1）とを有機過酸化物の存在下で反応させることによって得ることができる。

【0010】有機過酸化物としては一般的にラジカル重合において開始剤として用いられているものが使用でき、特にその種類は制限されないが、一分間の半減期が100℃以上のものが好ましい。具体的には、1, 1-ビスイソブチルパーオキソ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなケトンパーオキシド；ジクミルパーオキシドのようなジアルキルパーオキシド；ベンゾイルパーオキシドのようなジアシルパーオキシド；2, 5-ジメチル-ジベンゾイルパーオキヘキサンのようなパーオキシエステル；2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ハイドロパーオキシドのようなハイドロパーオキシドなどが挙げられる。

【0011】製造法としては溶液法または溶融法のいずれの公知の方法も用いることができる。溶液法では、

（a1）および前記（無水）不飽和カルボン酸を有機溶媒に溶解し、有機過酸化物の存在下に加熱することにより得ることができる。使用する有機溶媒としては、炭素数6～12の炭化水素、炭素数6～12のハロゲン化炭化水素などを用いることができる。また、反応温度は使用する（a1）が溶解する温度であり、一般には110～160℃が好ましい。

【0012】溶融法では、（a1）と前記（無水）不飽和カルボン酸とを有機過酸化物と混合し、溶融混合して反応させることによって得ることができる。これは押し出し機、ブラベンダー、ニーダー、バンバリーミキサー、プラストミルなどの溶融混練装置を用いて行うことができ、混練温度は使用される（a1）の融点以上ないし300℃以下の温度が好ましい。

【0013】変性体（1）に含まれる不飽和カルボン酸単位の重量割合は、通常0.1～15重量%、好ましくは0.3～11重量%である。不飽和カルボン酸単位の重量割合が15重量%を超えると塗膜の耐水性が悪くなる。

【0014】変性体（2）に用いる活性水素化合物としては炭素数1～24の1価アルコール（例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール等）；グリコールモノアルキルエーテル〔（例えばエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等）、プロピレングリコールモノアルキルエーテル（例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等）等〕；炭素数2～30の多価アルコール〔例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、（水添）ひまし油、炭素数6～50のオレフィングリコール等〕；ヒド

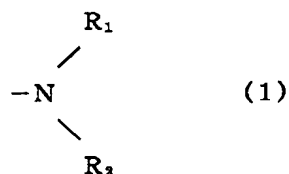
ロキシルアミン（例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノプロパノール等）；これらに炭素数2～4のアルキレンオキシド〔エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどの一種または二種以上（ランダムおよび／またはブロック）〕付加物；ポリエステルポリオール〔ポリカルボン酸（例えばアジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、二量化リノレイン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等）と低分子ポリオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6ヘキサンジオール、3-メチルペンタンジオール等）との縮合化合物〕；ポリカプロラクトンポリオール；ポリカーボネートポリオール；（水添）ポリブタジエンポリオール、（水添）ポリイソブレンポリオール等が挙げられる。これらのうち好ましいのは炭素数3～22の1価アルコール、グリコールモノアルキルエーテル、ヒドロキシルアミン、（水添）ポリブタジエンポリオールおよび（水添）ポリイソブレンポリオールである。

【0015】変性体（2）の製造方法は、前記、変性体（1）の項で記述した溶液法および溶融法を同様に用いることができる。ただし、この場合は有機過酸化物は使用しない。また、あらかじめ活性水素化合物と（無水）不飽和カルボン酸とを反応させておいて、有機過酸化物を用いて溶液法または溶融法で変性体（2）を得ることもできる。

【0016】変性体（3）に用いる不飽和化合物のうち水酸基含有不飽和化合物としては、エチレン系の不飽和結合を有する炭素数2～3の炭化水素基1個と水酸基1個以上を1分子中にそれぞれ有する化合物が挙げられる。

【0017】該化合物の具体例としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-（4-ヒドロキシフェニル）マレイミドおよびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいのはグリセロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）メタクリレートおよびN-（4-ヒドロキシフェニル）マレイミドである。

【0018】また、変性体（3）に用いる不飽和化合物のうちアミノ基含有不飽和化合物としては、下記一般式（1）に示されるようなアミノ基または置換アミノ基の少なくとも一種を含有するビニル系の単量体が挙げられる。



(式中、 $R_1$ は水素、メチル基またはエチル基を表し、 $R_2$ は水素、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルカノイル基、フェニル基、アルキルフェニル基または炭素数6～12のシクロアルキル基を表す。)

【0019】具体的には、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノメチル、メタクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアミノアルキルエステル系誘導体類；アリルアミン、メタアリルアミン、 $N$ -メチルアミンなどのアリルアミン誘導体類； $N$ -ビニルジエチルアミン、 $N$ -アセチルピニルアミンなどのアミノスチレン類；アクリルアミド、メタアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体類；およびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはアミノスチレンおよびアリルアミンである。

【0020】変性体(3)の製造法は前述の変性体(1)と同様に行うことができる。また、水酸基とアミノ基の両方を有する化合物と(無水)不飽和カルボン酸とを反応させておいて、これを有機過酸化化合物を用いて溶液法または溶融法で(a1)と反応させて変性体(3)を得ることもできる。

【0021】変性体(4)に用いるイソシアネート基を有するポリウレタン(ウレタンプレポリマー)としては、活性水素化合物とポリイソシアネートとからのイソシアネート基が過剰となる反応物である。この活性水素化合物としては、例えば、特開平3-9951号公報記載の高分子ポリオール、低分子ポリオールおよびポリアミンが挙げられる。

【0022】高分子ポリオールとして好ましいものはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、(水添)ポリイソブレンポリオールおよび(水添)ポリブタジエンポリオールである。高分子ポリオールの水酸基当量は通常200～3,000、好ましくは250～2,000である。低分子ポリオールとして好ましいものは、1,4-ブタンジオール、ジメチロールプロピオン酸、3-メチルペンタンジオールおよび2-エチル-1,3-ヘキサンジオールである。ポリアミンとして好ましいものはヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ジエタノールアミン、2-メチル2-アミノプロパノール、 $N$ -ヒドロキシエチルエチレンジアミンおよび4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンである。

【0023】これら活性水素化合物は通常高分子ポリオール単独、または高分子ポリオールと低分子ポリオール

および/またはポリアミンとを併用して使用される。高分子ポリオールと、低分子ポリオールおよび/またはポリアミンとの重量比は通常1:(0～5)、好ましくは1:(0～3)である。活性水素化合物(全体)の平均活性水素(OH、 $NH_2$ 、NH等)当量は通常70～2,000、好ましくは100～1,300である。活性水素化合物の平均官能基数は通常2～3、好ましくは2～2.5である。

【0024】ポリイソシアネートとしては特開平3-9951号公報記載のものが挙げられる。該ポリイソシアネートとして好ましいものはトルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)およびテトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMMDI)である。

【0025】ウレタンプレポリマーを製造するにあたり、ポリイソシアネートと活性水素化合物の割合は種々変えることができるが、イソシアネート基(NCO基)と活性水素基(OH、 $NH_2$ 、NHなど)との当量比は、通常(5～1.03):1、好ましくは(3～1.05):1である。変性体(4)に用いられるウレタンプレポリマーのNCO含有量は通常0.2～15重量%、好ましくは0.5～10重量%である。

【0026】(A)を構成する(a1)または(a2)の塩素化は、公知の方法で実施できる。例えば四塩化炭素などの塩素系溶剤にポリオレフィンまたはそれらの変性体混合物を加熱溶解し、50～120℃の温度で塩素ガスを吹き込み反応させることにより塩素化合物を得ることができる。このときに塩素化反応を促進させるため紫外線を照射しても、加圧下で行ってもよい。(A)中の結合塩素含有量は通常5～50重量%、好ましくは5～40重量%である。結合塩素含有量が50重量%を超えるとコーティング剤をポリオレフィン系基材に塗布したときの、基材に対する密着性が悪くなり、5重量%未満では溶剤(例えばトルエン)に対する溶解性が悪くなる。

【0027】また、塩素化はオレフィンを変性体にする前に行ってもよく、変性体にした後であってもよい。

【0028】本発明のコーティング剤の固形分は通常5～60重量%、好ましくは15～50重量%である。また、溶液粘度(25℃)は通常1～50000cps、好ましくは5～30000cpsである。

【0029】本発明において、前記変性体(1)～(4)以外に1分子中に1個の(メタ)アクリロイル基を有するポリウレタン、ポリアクリレート、ポリスチレン等を変性体(1)と同様の方法で変性したものも使用できる。

【0030】本発明のコーティング剤には、その効果を

損なわない範囲内で公知の高結晶性ポリオレフィンの塩素化物またはその変性体を併用してもよい。また、必要によりポリエステル系、ポリアクリル系、ポリウレタン系およびエポキシ系など他の樹脂が含まれていてもよい。該他の樹脂の含有量はコーティング剤中の合計重量に対して0～300重量%、好ましくは0～200重量%である。

【0031】また、本発明のコーティング剤には必要により公知の補助配合剤を含有させることができる。補助配合剤としては、例えば染料、顔料、無機充填剤、有機改質剤、安定剤、可塑剤、界面活性剤、消泡剤、架橋剤およびその他の添加剤が挙げられる。染料としては直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、金属錯塩染料などが挙げられる。顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、酸化クロム、酸化亜鉛、酸化鉄、マイカ、紺青などの無機顔料およびカップリングアゾ系、縮合アゾ系アンスラキノ系、ペリレン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、フタロシアニン系などの有機顔料などが挙げられる。

【0032】無機充填剤としては、炭酸カルシウム、シリカ、タルク、ガラス繊維、チタン酸カリウムウイスカーなどが挙げられる。

【0033】有機改質剤としてはフッ素樹脂系粉末、アクリル樹脂系粉末、シリコン樹脂系粉末、ポリアミド樹脂系粉末、ウレタン樹脂系粉末などが挙げられる。

【0034】安定剤としてはヒンダードフェノール系、ヒドラジン系、燐系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、オキサリックス酸アシッドアニリド系、ヒンダードアミン系などの化合物が挙げられる。これら安定剤は耐候性の向上や耐熱劣化防止のための添加剤である。

【0035】可塑剤としてはジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなどが挙げられる。界面活性剤（レベリング剤など）としてはシロキサンオキシアルキレンブロック共重合体などのシリコン系レベリング剤が挙げられる。消泡剤としてはジメチルシロキサン系などのシリコン系のものが挙げられる。

【0036】架橋剤としては、アミノ樹脂〔メチロール化および/またはアルコキシ化（炭素数1～4）された尿素、メラミンなど〕；エポキシ化合物〔ビスフェノールA型グリシジルエーテル、水添ビスフェノールA型グリシジルエーテル、エチレングリコール～ポリエチレングリコールグリシジルエーテル、グリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトールなどのグリシジルエーテルグリセリン、トリメチロールプロパン、ソルビトールなどにアルキレンオキシド（炭素数2～3）を付加させたもののグリシジルエーテルなど〕；ポリエチレン尿素化合物（ジフェニルメタン-ビス-4, 4'-N, N'-エチレン尿素など）；オキサゾリン化合物（ポリスチレンオキサゾリン、ポリアクリルスチレンオキサゾリンなど）；ブロックイソシアネート化合物（たとえばトリ

メチロールプロパン1モルとジイソシアネート（ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリエンジイソシアネートなど）3モルから合成されるアダクト体、ヘキサメチレンジイソシアネートの水変性物、イソホロンジイソシアネートおよびヘキサメチレンジイソシアネートの3量化物などのイソシアネート基を、ブロック化剤（フェノール、メチルエチルケトキシム、ε-カプロラクタムなど）でマスクしたブロックイソシアネートなど〕などが挙げられる。

【0037】その他の添加剤としては難燃剤、揺変剤、帯電防止剤、殺菌剤等が挙げられる。これらの補助配合剤の添加時期についてはとくに制限はなく、本発明のコーティング剤の製造前、製造途中または製造後のいずれであってよい。

【0038】本発明のコーティング剤は各種基材を対象として、例えばプライマー、塗料などの塗装剤、接着剤および印刷インキバインダーとして幅広く用いることができる。

【0039】適用できる基材としては種々の無機物（鉄、ブリキ、トタン、アルミニウム、亜鉛鋼板、ガラス、瓦スレート、セラミックなど）および有機物〔木材、紙、布（天然繊維、化学繊維および合成繊維などの織布および不織布など）、ゴム（天然ゴム、クロロプレンゴム、イソプレンゴム、ネオプレンゴムなど）、プラスチック（ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン；ポリスチレン、ABS、塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、変成PPO、ポリメチルメタクリレート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂など）〕などが挙げられ、特にポリオレフィン系基材用に好適である。

【0040】本発明のコーティング剤を塗装プライマー等の塗装剤として使用するときの塗布量は種々変えることができるが、通常1～100μである。塗布方法としてはスプレー塗装、刷毛塗り、コテ塗り、ロール塗り、流し塗り、浸漬法など公知の方法を用いることができる。また、乾燥は室温ないし加温（通常40～150℃、好ましくは60～80℃、10秒～60分間）で行うことができる。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。実施例中の「部」は重量部、「%」は重量%である。

【0042】実施例1

結晶化度10%以下、数平均分子量4000の低結晶性ポリプロピレン〔商品名；ウベタックUT-2115、宇部レキセン（株）製〕200部および四塩化炭素800部を還流管付きの装置に仕込み、65～70℃に加熱して均一に溶解後、1時間あたり35部の塩素ガスを反応液中に4時間導入した。塩素化後、反応液中の残存塩

素および四塩化炭素を最初常圧で、次いで60℃、5～30mmHgの減圧下である程度留去した後、トルエン650部を仕込み、さらに減圧下で残存する四塩化炭素およびトルエンの一部を留去して固形分30%、粘度95cps(25℃)、結合塩素量(固形分換算、以下同様)23%の淡黄色液体の塩素化物溶液(A-1)を得た。

#### 【0043】実施例2

結晶化度10%以下、数平均分子量4000の低結晶性ポリプロピレン〔商品名；ウベタックUT-2115, 宇部レキセン(株)製〕200部を四塩化炭素800部に溶解させて、実施例1と同様の方法で塩素化を行い、その後溶媒置換によりトルエン溶液とし、固形分30%、粘度87cps(25℃)、結合塩素量35%の淡黄色液体の塩素化物溶液(A-2)を得た。

#### 【0044】実施例3

結晶化度10%以下、数平均分子量8000の低結晶性プロピレン/エチレン共重合体〔商品名；ウベタックUT-2385, 宇部レキセン(株)製〕200部を四塩化炭素800部に溶解させて、実施例1と同様の方法で塩素化を行い、その後溶媒置換によりトルエン溶液とし、結合塩素量25%、固形分30%、粘度170cps(25℃)、微黄色液状の塩素化物溶液(A-3)を得た。

#### 【0045】実施例4

結晶化度10%以下、数平均分子量4000の低結晶性ポリプロピレン〔商品名；ウベタックUT-2115, 宇部レキセン(株)製〕300部および無水マレイン酸5部を還流管付きの装置に仕込み、窒素を少量導入しながら180℃に昇温し、均一に溶解した後、キシレン15部にジクミルパーオキサイド3部を溶解した溶液を30分間で添加し、さらに1時間反応を続けたあと180℃、3mmHgの減圧下1時間かけてキシレンおよび未反応の無水マレイン酸を留去した。得られた酸変性ポリプロピレンの無水マレイン酸付加量は0.8%であった。次にこの酸変性ポリプロピレン200部を四塩化炭素800部に溶解させて、実施例1と同様の方法で塩素化を行い、その後溶媒置換によりトルエン溶液とし、固形分30%、粘度150cps(25℃)、結合塩素量24%の黄色液体の塩素化物溶液(A-4)を得た。

#### 【0046】実施例5

四つ口フラスコに実施例4で得られた塩素化物溶液(A-4)300部およびジエタノールアミン0.6部を仕込み、60℃で3時間反応させて水酸基価7.0mg KOH/g、結合塩素量23.8%、固形分30%、粘度160cps(25℃)の黄褐色液状の塩素化物溶液(A-5)を得た。

#### 【0047】実施例6

結晶化度10%以下、数平均分子量4000の低結晶性ポリプロピレン〔商品名；ウベタックUT-2115,

宇部レキセン(株)製〕100部と2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部およびジクミルパーオキサイド0.5部とをあらかじめヘンシェルミキサーで混合した後、バンバリーミキサーを用い140℃で10分間混練して変性体を得た。その変性体200部を四塩化炭素800部に溶解させて実施例1と同様の方法で塩素化を行い、その後溶媒置換によりトルエン溶液とし、結合塩素量24%、固形分30%、粘度145cps(25℃)、黄色液状の塩素化物溶液(A-6)を得た。

#### 【0048】実施例7

四つ口フラスコに水酸基価74mg KOH/gのポリブタジエンポリオール〔商品名；NISSO-PB, 日曹化成(株)製〕500部、イソホロンジイソシアネート88部およびトルエン588部を仕込み、110℃で8時間反応させてNCO含量が0.48%、粘度2500cps(25℃)のウレタンプレポリマーを得た。別の四つ口フラスコに実施例5で得られた塩素化物溶液(A-5)1500部、前記ウレタンプレポリマー100部、トルエン67部およびジブチル錫ジラウレート0.2部を仕込み65℃で5時間反応を行い、固形分30%、粘度450cps(25℃)の黄褐色液状の塩素化物溶液(A-7)を得た。

#### 【0049】比較例1

結晶化度70%のポリプロピレン(平均分子量125000)を熱分解して得られた平均分子量4000のポリプロピレン300部および無水マレイン酸15部を用いた以外は実施例4と同様の方法で酸変性および塩素化を行い、その後溶媒置換によりトルエン溶液とし、無水マレイン酸付加量3.0%、結合塩素量22%、固形分30%、粘度90cps(25℃)の黄色液体の塩素化物溶液を得た。

#### 【0050】比較例2

結晶化度70%のポリオレフィン系重合体(平均分子量165000)を熱分解して得られた平均分子量8000、エチレン含有量5モル%のプロピレン/エチレンブロック共重合体300部および無水マレイン酸15部を用いた以外は実施例4と同様の方法で酸変性および塩素化を行い、その後溶媒置換によりトルエン溶液とし、無水マレイン酸付加量3.4%、結合塩素量24.5%、固形分30%、粘度85cps(25℃)の黄色液状の塩素化物溶液を得た。

#### 【0051】性能試験例

水で軽く洗浄したポリプロピレン板上に、実施例1～7および比較例1、2のコーティング剤を乾燥後の膜厚が15μとなるようにスプレー塗布を行い、70℃で20分乾燥した後、上塗り塗料としてポリエステル型2液性ウレタン塗料〔商品名；サンブレントCM-312, 三洋化成工業(株)製〕を乾燥後の膜厚が25μとなるようにスプレー塗布を行い、80℃で30分乾燥して塗装板を得た。この塗装板を室温で1日静置した後、密着

性、耐水性および耐溶剤性の試験を行った。その結果を表1に示す。

【0052】

【表1】

	密着性	耐水性	耐溶剤性
1	100/100	100/100	良好
2	100/100	100/100	良好
実施例	100/100	100/100	良好
3	100/100	100/100	良好
4	100/100	100/100	良好
5	100/100	100/100	良好
6	100/100	100/100	良好
7	100/100	100/100	良好
比較例	61/100	48/100	良好
2	75/100	62/100	良好

【0053】試験方法

密着性：塗装板の塗膜面についてJIS K5400に準拠してゴバン目セロハンテープ剥離試験を行った。

耐水性：塗装板を40℃の温水に240時間浸漬後、水を拭き取り1時間後にゴバン目セロハンテープ試験を行った。

耐溶剤性：塗装板をガソリン／エタノール＝9／1（重量比）に25℃、30分浸漬して塗膜の浮き状態を観察した。

【0054】

【発明の効果】本発明のコーティング剤はポリオレフィ

ン系樹脂成型品を塗装する際のプライマーとして用いた場合、極めて優れた密着性を発揮する。しかもポリオレフィン系樹脂成型品を有害な塩素系溶剤で洗浄することなく水洗浄するだけで、また塗装後の焼付け温度が60～80℃の低温下でも、密着性、耐水性、耐溶剤性等において極めて優れた性能を発揮するので、成型品の熱変形等の問題を生じることもない。上記効果を奏することから本発明のコーティング剤は、特にポリオレフィン系樹脂基材用の塗装プライマー、外装塗料、印刷インキバインダー、接着剤などの工業用途に極めて有用である。